

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/1 DWPI - (C) Derwent  
AN - 1996-288040 [30]  
XA - C1996-092168  
XP - N1996-241772  
TI - Extending service time of zinc-alkali-manganese cell - by addn. of  
high dielectric constant insulator to mercury-free anode material,  
giving improved service time with only slight increase in gas evolution  
DC - L03 X16  
PA - (ZINI ) GRILLO WERKE AG  
IN - GLAESER W  
NP - 1  
NC - 1  
PN - DE19546333 A1 19960620 DW1996-30 H01M-004/66 17p \*  
AP: 1995DE-1046333 19951212  
PR - 1994DE-4445135 19941217  
IC - H01M-004/66 H01M-004/42  
AB - DE19546333 A  
Zinc-alkali-manganese based prim. and rechargeable cells with extended  
service time have an anode material which is almost or completely free  
of mercury and which contains, as additive, a pulverulent insulator  
(pref. TiO2 and/or BaTiO3) with a dielectric constant of at least 14  
at 106 cycles.  
- Also claimed are: (i) a process of extending the service time of  
zinc-alkali-manganese based primary and rechargeable calls; and (ii)  
the use of pulverulent insulators (as above) for extending the service  
time of the cells.  
- ADVANTAGE - The additive provides the cells with much improved service  
times (esp. after storage for a time) with only slight increase in gas  
evolution from the anode material. (Dwg.0/7)  
MC - CPI: L03-E01B5 L03-E01B6  
- EPI: X16-A01A X16-B01A X16-E09  
UP - 1996-30

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 46 333 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
H 01 M 4/66  
H 01 M 4/42

②1 Aktenzeichen: 195 46 333.1  
②2 Anmeldetag: 12. 12. 95  
④3 Offenlegungstag: 20. 6. 96

DE 195 46 333 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1  
17.12.94 DE 44 45 135.0

⑦1 Anmelder:  
Grillo-Werke AG, 47169 Duisburg, DE

⑦4 Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

⑦2 Erfinder:  
Glaeser, Wolfgang, Dr., 38640 Goslar, DE

⑤4 Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan und Verfahren zur Herstellung derselben

⑤7 Primärzellen und wiederaufladbare Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan besitzen dann eine erhöhte Nutzungsdauer, wenn die quecksilberfreie oder nahezu quecksilberfreie Anodenmasse als Zusatz einen pulverförmigen Isolator mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei 10<sup>6</sup> Zyklen enthält. Besonders geeignet sind Titandioxid und Bariumtitanat.

DE 195 46 333 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Primärzellen und wiederaufladbare Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan mit verlängerter Nutzungszeit sowie Verfahren zur Herstellung derselben.

Die Nutzungszeit wird im allgemeinen beurteilt nach der Zeitspanne, in der die Klemmenspannung unter Last oberhalb eines vorgegebenen Wertes bleibt. Beispielsweise ist es möglich, Zink-Alkali-Mangan Zellen von der Größe LR6 kontinuierlich mit einer Last von 3,9 Ohm zu entladen und die Zeit zu messen, bis die Klemmenspannung unter 0,9 V fällt. Diese Zeit wird im folgenden als  $t$  ( $t < 0,9 \text{ V}; 3,9 \text{ Ohm}$ ) bezeichnet. Neben allen übrigen üblichen Meßwerten, die unter anderen Testbedingungen bestimmt werden, ist somit die Nutzungszeit ein relatives Maß für die Güte der Zelle. Anstelle der 0,9 V Grenze könnte auch ein anderer Wert verwendet werden.

Die Zeit  $t$  ( $t < 0,9 \text{ V}; 3,9 \text{ Ohm}$ ) ist eine Funktion vieler Parameter der Batterieherstellung. Es sind einige Stoffe bekannt, die als Zusatz in alkalischen Zellen die Nutzungszeit verlängern. Beispielsweise beschreibt die US-A-5,342,712, daß der Zusatz von 0,1 bis 5% Titandioxid, jedoch nur in der Anatas-Modifikation, zu einer verlängerten Nutzungszeit führt, wenn dieses Material der Kathode zugemischt wird. Das Titandioxid in der Anatas-Modifikation wird somit dem Mangandioxid zugemischt. Ähnliche Ergebnisse sind anscheinend auch schon beobachtet worden bei wiederaufladbaren Zellen (vgl. DE 33 37 568). Hierin wird auch erwähnt, daß das Titandioxid dem Zellseparator zugesetzt werden kann.

Aus der DE-A-24 33 487 ist eine Alkalizelle bekannt, bei welcher amalgamiertes Zinkpulver mit einem Quecksilbergehalt von mindestens 5, vorzugsweise 10% Quecksilber bezüglich der Nutzungsdauer bei kontinuierlicher Entladung dadurch verbessert werden kann, daß gegenüber dem alkalischen Elektrolyten stabile anorganische Oxide oder Hydroxide enthält. Als Oxide oder Hydroxide werden Magnesium, Barium, Titan, Aluminium, Zirkon oder Mischungen derselben genannt. Stark amalgamiertes Zinkpulver ist gegen Gasen und damit unerwünschtem Verbrauch auch während der entladungslosen Zeit stabilisiert, so daß die dem Fachmann bekannte erhöhte Gasentwicklung des Pulvers durch Zusätze von anderen Oxiden und Hydroxiden nicht zum Zuge kommt.

Die DE-A-27 33 691 beschreibt wiederaufladbare elektrochemische Zellen auf Basis von Silber-Zink. Erwähnt sind auch wiederaufladbare Zellen auf Basis Nickel/Zink, Zink/Luft, Zink/Sauerstoff und Quecksilberoxid/Zink. Nicht erwähnt sind wiederaufladbare Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan. Den dort beschriebenen wiederaufladbaren elektrochemischen Zellen wird ein anorganischer Titanat vorzugsweise in Form von Phasen in Mengen von 0,2 bis 1,8% zugesetzt. Hierdurch wird die Lebensdauer gemessen als Kapazität (Ampere Stunden) bei hoher Anzahl von Zyklen verbessert.

Bei all diesen Untersuchungen ist offensichtlich nicht bemerkt worden, daß die Nutzungszeit sowohl von Primärzellen als auch von wiederaufladbaren Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan in erheblichem Masse verlängert werden kann, wenn man der Anodenmasse in Form eines nahezu oder völlig quecksilberfreien Zinkpulvers, einen pulverförmigen Isolator mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei  $10^6$  Zyklen zusetzt. Entweder sind derartige Untersuchungen nicht durchgeführt worden oder als nicht erfolgversprechend wieder eingestellt worden, weil der Fachmann weiß, daß derartige Zusätze im allgemeinen zu einer erhöhten Gasentwicklung des Zinkpulvers führen. Als nahezu quecksilberfreies ist ein Zinkpulver zu verstehen mit weniger als 0,5 mg/kg.

Es wurde jedoch jetzt festgestellt, daß diese unerwünschte Begleiterscheinung nur sehr gering ist, wenn man pulverförmige Isolatoren mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei  $10^6$  Zyklen wählt, wie zum Beispiel sehr reines Titandioxid oder reines Bariumtitanat. Dabei ist es nicht einmal nötig, daß das Titandioxid in der Anatas-Phase vorliegt. Es kann auch die Rutil-Phase zum Einsatz kommen. Diese Isolatoren mit der Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bis  $10^6$  Zyklen werden pulverförmig dem Zinkpulver zugemischt, und zwar in Mengen von 0,1 und 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%.

Da diese erfindungsgemäßen Zusätze zu einer geringfügig höheren Gasentwicklung des Zinkpulvers führen, wird diese vorzugsweise durch übliche andere Inhibitoren als Quecksilber kompensiert oder überkompensiert. Typische andere Inhibitoren sind Legierungszusätze zum Zink oder nachträgliche oberflächliche Behandlungen mit anderen Metallen wie Blei, Indium etc. Geeignet sind auch organische Inhibitoren wie Polyethylenglykol, Fluor-Tenside, quaternäre Ammonium-Verbindungen etc.

Der Wirkmechanismus der pulverförmigen Isolatoren mit der hohen Dielektrizitätskonstante ist nicht bekannt. Die in der US-A-5,342,712 geäußerte Vermutung, daß Titandioxid in der Anatas-Phase in der Kathodenmasse zu einer erhöhten Mobilität des Ionenflusses führt, ist nicht bewiesen. Die dem Wasser verliehene elektrische Leitfähigkeit durch Iono-Adsorption am Titandioxid liegt weit unter der Leitfähigkeit der alkalischen Elektrolyten, so daß daraus kein Effekt zu erwarten ist, wenn  $\text{TiO}_2$  der Anodenmasse zugegeben wird. Noch weniger erklärbar ist der erfindungsgemäße Effekt, daß die Nutzungszeit der Batterien erfindungsgemäß deutlich besser wird, wenn die Zellen einige Zeit gelagert wurden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit zunächst die Primärzellen und wiederaufladbaren Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan mit verlängerter Nutzungszeit, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Anodenmasse nahezu oder völlig quecksilberfrei ist und als Zusatz einen pulverförmigen Isolator enthält mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei  $10^6$  Zyklen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren zur Verlängerung der Nutzungszeit von Primärzellen und wiederaufladbaren Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der quecksilberfreien oder nahezu quecksilberfreien Anodenmasse 0,1 bis 15 Gew.-% eines pulverförmigen Isolators mit der Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei  $10^6$  Zyklen zugesetzt wird.

Schließlich ist der Gegenstand der Erfindung die Verwendung von pulverförmigen Isolatoren mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei  $10^6$  Zyklen zur quecksilberfreien oder nahezu quecksilberfreien

Anodenmasse von Primärzellen und wiederaufladbaren Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan zur Verlängerung der Nutzungszeit.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsversuchen näher erläutert. Dabei ist zu beachten, daß weder optimierte Bedingungen für die Füllung der Zelle, noch besonders optimierte Kathoden- oder Anodenmassen zum Einsatz kamen. Die gemessenen Nutzungszeiten entsprechen somit noch nicht den optimalen Werten, die mit solchen Zellen bereits erreichbar sind.

#### Beispiel 1

Gearbeitet wurde mit einem Zinkpulver vom Typ Grillo GH 50-0, welches eine Kornverteilung aufweist von 10

> 500 $\mu$	= 0%	
500 bis 250 $\mu$	= 30%	
250 bis 150 $\mu$	= 36%	
150 bis 75 $\mu$	= 31%	15
< 75 $\mu$	= 3%	

Die chemische Analyse lautet:

Hg	= 0,1 mg/kg	20
Pb	= 510 mg/kg	
Fe	= 1 mg/kg	
Cd	= 5 mg/kg	
Bi	= 280 mg/kg	25
In	= 300 mg/kg	

Dieses Zinkpulver wurde in üblicher Weise im Vakuum zu einer Paste verarbeitet, die bestand aus

67,12% Zinkpulver  
0,51% Goodrich Carbopol® 941  
32,37% Elektrolyt E2 (4% ZnO, 36% KOH)

Von dieser Paste wurden je 4,5 g in jeweils vier LR6 Zellen eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) eingegeben. Vorher wurde der Separator jeder Zelle mit 1,7 g Elektrolyt E2 befeuchtet. Diese Zellen erhielten die Nummern 1, 2, 3 und 4. 35

Parallel hierzu wurde eine Paste hergestellt, in der bezogen auf den Zinkinhalt 0,5% Titandioxid (Riedel de Haen, Titan(IV)oxid, reinst) eingemischt wurde. Die Dielektrizitätskonstante beträgt 14 bei  $10^6$  Zyklen. Diese Paste hatte daher folgende Zusammensetzung: 40

66,90% Zinkpulver  
0,51% Carbopol® 941  
32,26% Elektrolyt E2  
0,33%  $\text{TiO}_2$  45

Von dieser Paste wurden je 4,5 g in vier LR6 Zellen eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) eingegeben. Vorher wurde der Separator jeder Zelle mit 1,7 g Elektrolyt E2 befeuchtet. Die Zellen erhielten die Nummern 5, 6, 7 und 8.

Parallel hierzu wurde eine Paste hergestellt, in der bezogen auf den Zinkinhalt 5% Titandioxid (Riedel de Haen, Titan(IV)oxid, reinst) eingemischt wurde. Die Paste hatte daher folgende Zusammensetzung: 50

64,94% Zinkpulver  
0,49% Carbopol® 941  
31,32% Elektrolyt E2  
3,25%  $\text{TiO}_2$  55

Von dieser Paste wurden je 4,7 g in vier LR6 Zellen eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) eingegeben. Vorher wurde der Separator jeder Zelle mit 1,7 g Elektrolyt E2 befeuchtet. Die Zellen erhielten die Nummern 9, 10, 11 und 12. 60

Die Zellen wurden in einer speziellen Meßvorrichtung entladen. Nach einer 5 Sekunden Messung des Kurzschlußstromes und 10 Minuten Erholzeit wurden die Zellen mit einem Widerstand von 3,9 Ohm belastet. Der über 30 Sekunden gebildete Mittelwert der Klemmenspannung der Zellen wurde jede Minute aufgezeichnet. Nach einer Entladezeit von 360 Minuten wurde der Widerstand abgetrennt und die lastfreie Zellenspannung der Zellen bis zu einer gesamten Versuchsdauer von 400 Minuten aufgezeichnet. Die Mittelwerte der Klemmenspannung der Zellen jeder Paste wurden in der folgenden Tabelle für den Zeitraum aufgeschrieben, in dem die Spannung unter 0,9 V fällt: 65

Entladezeit in Minuten	Mittelwert der Zellen		
	1 - 4 ohne TiO <sub>2</sub>	5 - 8 mit 0,33 % TiO <sub>2</sub>	9 - 12 mit 3,25 % TiO <sub>2</sub>
314	0,900	0,879	0,959
316	0,892	0,815	0,955
318	0,886	0,736	0,952
320	0,876	0,726	0,947
322	0,867	0,720	0,945
324	0,856	0,715	0,941
326	0,836	0,706	0,936
328	0,779	0,699	0,934
330	0,638	0,691	0,928
332	0,517	0,683	0,925
334	0,480	0,672	0,921
336	0,453	0,656	0,916
338	0,368	0,629	0,912
340	0,323	0,570	0,907
342	0,302	0,409	0,902
344	0,257	0,324	0,896
346	0,169	0,306	0,887
348	0,146	0,234	0,870
350	0,140	0,161	0,790

Die Mittelwerte der Zellen mit üblicher Paste fallen nach 314 Minuten unter 0,9 V. Die Mittelwerte der Zellen mit 0,33% TiO<sub>2</sub>-haltiger Paste fallen etwas eher unter 0,9 V, jedoch ist der folgende Abfall langsamer. Die Mittelwerte der Zellen mit 3,25% TiO<sub>2</sub>-haltiger Paste fallen erst nach 342 Minuten Entladezeit unter 0,9 V. Die Zeit t(0,9 V; 3,9 Ohm) ist folglich ca. 10% größer als im Falle der üblichen Paste, obwohl die Zellen nur 1% mehr Zinkpulver enthalten.

Der zeitliche Verlauf der Mittelwerte der Spannungen ist in dem anliegenden Diagramm 1 dargestellt.

#### Beispiel 2

Mit den drei Pasten aus Beispiel 1 wurde je vier LR 6 Zellen eines anderen europäischen Batterieherstellers (EBF2) gefüllt. Vorher wurde der Separator jeder Zelle mit 1,3 g Elektrolyt E2 befeuchtet. Je Zelle wurden 5,6 g

der üblichen oder 0,33%  $\text{TiO}_2$ -haltigen Paste bzw. 5,8 g der 3,25%  $\text{TiO}_2$ -haltigen Paste eingegeben.

Die Zellen wurden 400 Minuten mit 3,9 Ohm entladen. Die Mittelwerte der Klemmenspannung der Zelle jeder Paste wurde in der folgenden Tabelle aufgezeichnet. Die letzte Spalte der Tabelle zeigt das Verhältnis der Klemmenspannung der Zellen ohne  $\text{TiO}_2$  zur Klemmenspannung der Zellen mit 3,25%  $\text{TiO}_2$ .

Wiederum zeigt sich, daß die Zellen mit 3,25%  $\text{TiO}_2$  in der Anodenmasse eine längere Nutzungszeit haben.

Entladezeit in Minuten	Zellen			Verhältnis
	1 - 4 ohne $\text{TiO}_2$	5 - 8 mit 0,33 % $\text{TiO}_2$	9 - 12 mit 3,25 % $\text{TiO}_2$	
312	0,940	0,938	0,950	1,01
314	0,938	0,936	0,947	1,01
316	0,934	0,933	0,945	1,01
330	0,915	0,912	0,927	1,01
332	0,913	0,910	0,924	1,01
334	0,911	0,908	0,922	1,01
350	0,889	0,885	0,903	1,02
352	0,886	0,880	0,898	1,01
354	0,883	0,878	0,896	1,01
360	0,876	0,871	0,891	1,02
362	0,875	0,868	0,890	1,02
370	0,864	0,857	0,878	1,02
372	0,863	0,854	0,875	1,01
380	0,850	0,841	0,866	1,02
382	0,848	0,838	0,864	1,02
390	0,837	0,825	0,856	1,02

### Beispiel 3

Mit einer Paste ohne  $\text{TiO}_2$  sowie der 3,25%  $\text{TiO}_2$ -haltigen Paste aus Beispiel 1 wurden je vier LR 6 Zellen eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) mit 4,55 g (übliche Paste) bzw. 4,76 g ( $\text{TiO}_2$ -haltige Paste) gefüllt.

Außerdem wurden je vier LR6 Zellen eines anderen europäischen Batterieherstellers (EBF2) mit 5,5 g (übliche Paste) bzw. 5,75 g ( $\text{TiO}_2$ -haltige Paste) gefüllt. Die Zellen wurden 7 Tage bei 60°C gelagert. Dann wurden die Zellen wie im Beispiel 1 entladen. Die Mittelwerte der Klemmenspannung der Zellen sind in der folgenden Tabelle für bestimmte Entladezeiten aufgetragen. Wiederum zeigt sich, daß die Zellen mit 3,25%  $\text{TiO}_2$  in der Anodenmasse für längere Zeit eine höhere Spannung halten.

Entladezeit in Minuten	1 - 4 ohne TiO <sub>2</sub>	5 - 8 mit TiO <sub>2</sub>	9 - 12 ohne TiO <sub>2</sub>	13 - 16 mit TiO <sub>2</sub>
140	1,014	1,085	1,092	1,081
142	0,840	1,085	1,089	1,083
144	0,815	1,077	1,088	1,080
146	0,810	1,071	1,086	1,078
148	0,807	1,064	1,086	1,076
150	0,801	1,053	1,086	1,074
152	0,769	1,001	1,083	1,072
154	0,605	0,852	1,083	1,071
332	0,076	0,065	0,901	0,917
334	0,078	0,065	0,896	0,915
336	0,077	0,064	0,893	0,912
338	0,076	0,064	0,889	0,911
340	0,076	0,065	0,884	0,907
342	0,076	0,064	0,882	0,905
344	0,074	0,063	0,877	0,903
346	0,074	0,064	0,873	0,900
348	0,075	0,063	0,870	0,897

## Beispiel 4

Der Versuch wie in Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch wurden die Zellen vor der Entladung 7 Tage bei 70°C gelagert. Wiederum zeigt sich, daß die Zellen mit 3,25% TiO<sub>2</sub> in der Anodenmasse eine längere Nutzungszeit haben.



Entladezeit in Minuten	1 - 4 ohne TiO <sub>2</sub>	5 - 8 mit TiO <sub>2</sub>	9 - 12 ohne TiO <sub>2</sub>	13 - 16 mit TiO <sub>2</sub>
94	1,020	1,132	1,117	1,114
96	0,660	1,129	1,114	1,111
98	0,625	1,127	1,112	1,110
100	0,619	1,126	1,111	1,109
102	0,614	1,121	1,110	1,107
104	0,608	1,119	1,107	1,106
150	0,107	1,044	1,075	1,061
152	0,104	1,033	1,073	1,058
154	0,101	1,017	1,072	1,057
156	0,098	0,986	1,069	1,056
158	0,097	0,935	1,067	1,054
160	0,093	0,795	1,066	1,052
268	0,053	0,071	0,900	0,960
270	0,055	0,072	0,843	0,959
272	0,054	0,071	0,761	0,957
274	0,054	0,070	0,739	0,956
276	0,053	0,069	0,724	0,952
316	0,053	0,064	0,481	0,906
318	0,054	0,064	0,475	0,903
320	0,054	0,064	0,470	0,902
322	0,051	0,065	0,462	0,899
324	0,052	0,063	0,433	0,896

## Beispiel 5

Unter Verwendung eines bleifreien Zinkpulvers vom Typ G-40-0 mit folgender Siebverteilung und chemischer Analyse

> 400 $\mu$	= 0%
400 bis 250 $\mu$	= 11%
250 bis 150 $\mu$	= 31%
150 bis 100 $\mu$	= 29%
100 bis 75 $\mu$	= 15%
< 75 $\mu$	= 14%

Hg	=	0,1 mg/kg
Pb	=	6 mg/kg
Pe	=	1,4 mg/kg
Cd	=	3 mg/kg
Bi	=	470 mg/kg
In	=	300 mg/kg

5

10 wurde je eine übliche Paste, eine Paste mit 5% ZnO (Typ Grillo Pharma A) und eine Paste mit 5% TiO<sub>2</sub> (wie oben beschrieben) hergestellt, wobei sich die Gehalte an ZnO und TiO<sub>2</sub> auf den Zinkinhalt der Pasten beziehen. Mit diesen Pasten wurden jeweils vier LR6 Zellen eines europäischen Herstellers (EBF2) mit 5,5 g der normalen Paste bzw. 5,8 g der Pasten mit Zusatz gefüllt. Die Zellen wurden vor der Entladung 7 Tage bei 70°C gelagert, dann wurden sie wie oben beschrieben entladen. Die Mittelwerte der Klemmenspannung der Zellen jeder Paste wurden im Diagramm 2 aufgezeichnet.

15 Wiederum zeigt sich, daß die Zellen mit 5% TiO<sub>2</sub> in der Anodenmasse eine längere Nutzungszeit haben. Auch die Spannung der Zellen mit 5% ZnO Zusatz bleibt oberhalb der. Spannung der Zellen mit üblicher Paste.

## Beispiel 6

20 Unter Verwendung eines Pb-freien Zinkpulvers Typ G-40-0 wie im Beispiel 5 wurden drei Pasten hergestellt, nämlich eine übliche Paste, eine Paste mit 1% Bariumtitanat und eine Paste mit 5% Bariumtitanat.

Es wurde jeweils vier LR6 Zellen eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) mit Paste gefüllt, nämlich 4,5 g übliche Paste bzw. 4,53 g Paste mit 1% Bariumtitanat und 4,8 g Paste mit 5% Bariumtitanat. Das Bariumtitanat besitzt eine Dielektrizitätskonstante von 15 bei 10<sup>6</sup> Zyklen. Die Zellen wurden frisch entladen. Die Spannungs-Zeit-Charakteristik-Diagramme zeigen, daß der Bariumtitanat-Zusatz ebenfalls zu einer längeren Nutzungszeit führt. Die Daten sind im Diagramm 3 zusammengestellt.

25

## Beispiel 7

30 Unter Verwendung der Pasten wie im Beispiel 6 wurden jeweils vier LR6 Zellen eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) mit 4,5 g üblicher Paste bzw. 4,53 g Paste mit 1% Bariumtitanat und 4,8 g Paste mit 5% Bariumtitanat gefüllt.

Die Zellen wurden 7 Tage bei 70°C gelagert und dann entladen. Die Spannungs-Zeit-Charakteristik-Diagramme zeigen, daß der Bariumtitanat-Zusatz ebenfalls zu einer längeren Nutzungszeit führt. Die Daten sind im Diagramm 4 zusammengestellt.

35

## Beispiel 8

40 Unter Verwendung der Pasten wie für Beispiel 6 wurden jeweils vier LR6 Zellen eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) mit 4,5 g üblicher Paste, 4,53 g der Paste mit 1% Bariumtitanat und 4,8 g Paste mit 5% Bariumtitanat gefüllt. Die Zellen wurden 7 Tage bei 60°C gelagert und dann entladen. Die Spannungs-Zeit-Charakteristik-Diagramme zeigen, daß Bariumtitanat-Zusatz ebenfalls zu einer längeren Nutzungszeit führt. Die Daten sind im Diagramm 5 zusammengestellt.

45

## Beispiel 9

Es wurde mit einem Zinkpulver Typ Grillo GH 40-0 mit folgender Siebverteilung und chemischer Analyse gearbeitet:

50	> 400 µ	=	0%
	400 bis 250 µ	=	28%
	250 bis 150 µ	=	41%
	150 bis 100 µ	=	27%
55	100 bis 75 µ	=	4%
	< 75 µ	=	0%

60	Hg	=	0,1 mg/kg
	Pb	=	560 mg/kg
	Fe	=	< 1 mg/kg
	Cd	=	5 mg/kg
	Bi	=	67 mg/kg
65	In	=	0 mg/kg

Es wurden drei Pasten hergestellt, nämlich eine übliche Paste, eine Paste mit 5% TiO<sub>2</sub>-Zusatz und eine Paste mit 10% TiO<sub>2</sub>-Zusatz.

Mit der üblichen Paste wurden acht LR6 Zellen eines europäischen Herstellers (EBF1) gefüllt, mit der 5% TiO<sub>2</sub>-haltigen Paste wurden vier LR6 Zellen und mit der 10% TiO<sub>2</sub>-haltigen Paste ebenfalls vier LR6 Zellen des gleichen Herstellers gefüllt. Alle Zellen wurden mit 5,3 g Paste gefüllt.

Vier Zellen mit der normalen Paste und alle Zellen mit der TiO<sub>2</sub>-haltigen Paste wurden täglich folgender Prozedur unterzogen, während vier Zellen mit der normalen Paste nur entladen aber nicht wieder geladen wurden:

06.00 Uhr: 10 Minuten Leerlauf, 60 Minuten Entladen mit 3,9 Ohm

07.10 bis 08.00 Uhr: Erholungszeit

08.00 bis 16.00 Uhr: alle 5 Minuten 15 Sekunden Laden der Zellen mit 1,7 V aus einer Konstant-Spannungsquelle

16.00 bis 21.00 Uhr: Erholungszeit

21.00 bis 05.00 Uhr: alle 5 Minuten 15 Sekunden Laden der Zellen mit 1,7 V aus einer Konstant-Spannungsquelle.

Die Klemmenspannung der Zellen unter Last während des 3., 4. und 5. Entladezyklus sind im Diagramm 6 dargestellt. Auch dieser Versuch zeigt, daß der TiO<sub>2</sub>-Zusatz zu einer Verlängerung der Nutzungszeit führt.

#### Beispiel 10

Es wurde ein Zinkpulver Typ Grillo GH-40-0 verwendet mit folgenden Charakteristiken:

#### Siebverteilung

> 400 µ	=	0%	
400 bis 250 µ	=	28%	
250 bis 150 µ	=	41%	25
150 bis 100 µ	=	27%	
100 bis 75 µ	=	4%	
< 75 µ	=	0%	
Summe		100%	30

#### Chemische Analyse

Hg	=	0,1 mg/kg	35
Pb	=	560 mg/kg	
Fe	=	< 1 mg/kg	
Cd	=	3 mg/kg	
Bi	=	67 mg/kg	
In	=	< 10 mg/kg	40
Al	=	< 2 mg/kg	
Ca	=	< 2 mg/kg	

Aus diesen Zinkpulvern wurden drei Pasten mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Paste 1	Paste 2	Paste 3
Zinkpulver	295,5 g	277,4 g	263,25 g
TiO <sub>2</sub>	0 g	14,63 g	29,25 g
Carbopol® 941	2,25 g	2,25 g	2,25 g
Elektrolyt E2	142,5 g	142,5 g	142,5 g
Summe	440,25 g	436,78 g	437,25 g
Summe Zink + TiO <sub>2</sub>	295,5 g	292,03 g	292,5 g
Zinkpulver	0,67 %	0,64 %	0,60 %
TiO <sub>2</sub>	0,00 %	0,03 %	0,07 %
Carbopol® 941	0,01 %	0,01 %	0,01 %
Elektrolyt E2	0,32 %	0,33 %	0,33 %

Mit diesen Pasten wurden je eine LR6 Zelle eines europäischen Batterieherstellers (EBF1) gefüllt. Die Zellen wurden vorher mit 1,3 g Elektrolyt E2 befeuchtet, dann wurde jeweils 5,3 g Paste in die Zellen gefüllt. Die Pasten wurden anschließend 400 Minuten mit 3,9 Ohm entladen und die Klemmenspannung, wie oben beschrieben, aufgezeichnet. Im Diagramm 7 ist der Verlauf der Klemmenspannung über die Entladezeit aufgezeichnet. Es zeigt sich wiederum, daß durch den Zusatz von Titandioxid die Nutzungszeit verlängert wird, wobei bei der Bewertung der Nutzungszeit bei Zusatz von ca. 10% Titandioxid auch zu berücksichtigen ist, daß in diesen Zellen ca. 10% weniger Zinkpulver vorhanden war.

#### Patentansprüche

1. Primärzellen und wiederaufladbare Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan mit verlängerter Nutzungszeit, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenmasse nahezu oder völlig quecksilberfrei ist und als Zusatz einen pulverförmigen Isolator enthält mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei 10<sup>6</sup> Zyklen.
2. Zellen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz Titandioxid und/oder Bariumtitanat ist.
3. Zellen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-% vorliegt.
4. Zellen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% vorliegt.
5. Verfahren zur Verlängerung der Nutzungszeit von Primärzellen und wiederaufladbaren Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan, dadurch gekennzeichnet, daß einer quecksilberfreien oder nahezu quecksilberfreien Anodenmasse 0,1 bis 15 Gew.-% eines pulverförmigen Isolators mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei 10<sup>6</sup> Zyklen zugesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Isolator Titandioxid und/oder Bariumtitanat verwendet wird.
7. Verwendung von pulverförmigen Isolatoren mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 14 bei 10<sup>6</sup> Zyklen zur quecksilberfreien oder nahezu quecksilberfreien Anodenmasse von Primärzellen und wiederaufladbaren Zellen auf Basis von Zink-Alkali-Mangan zur Verlängerung der Nutzungszeit.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Diagramm 1

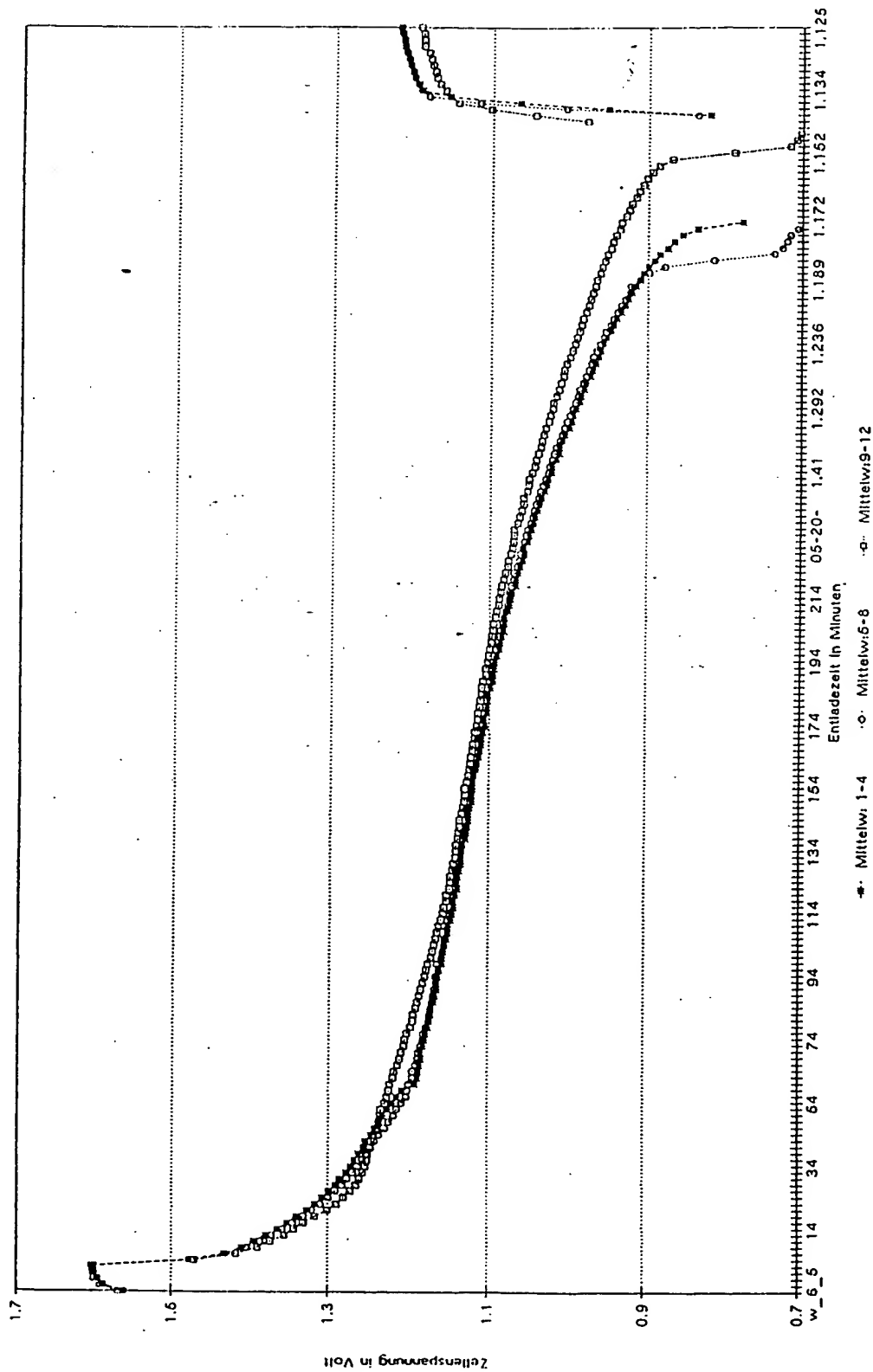


Diagramm 2

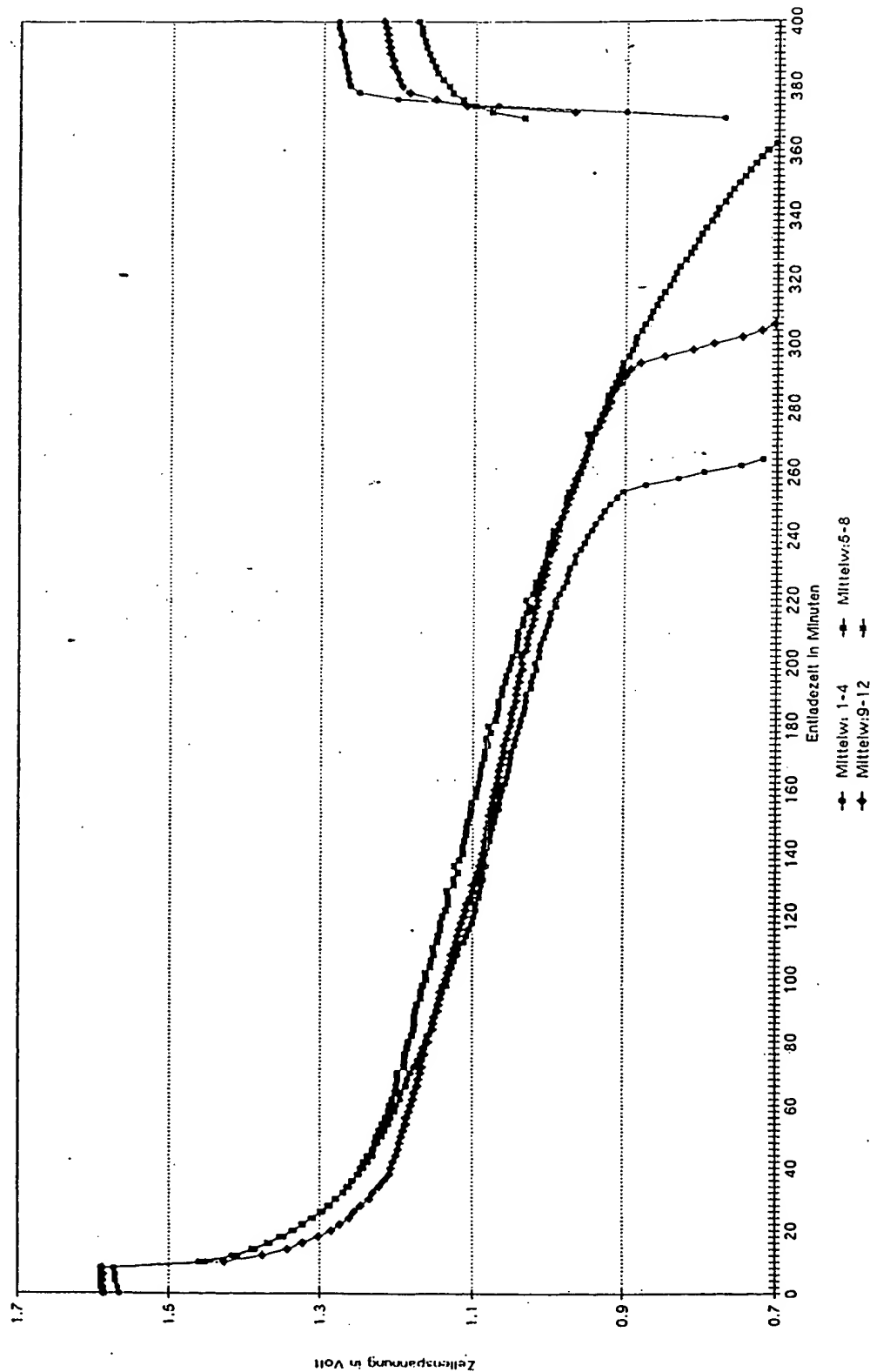


Diagramm 3

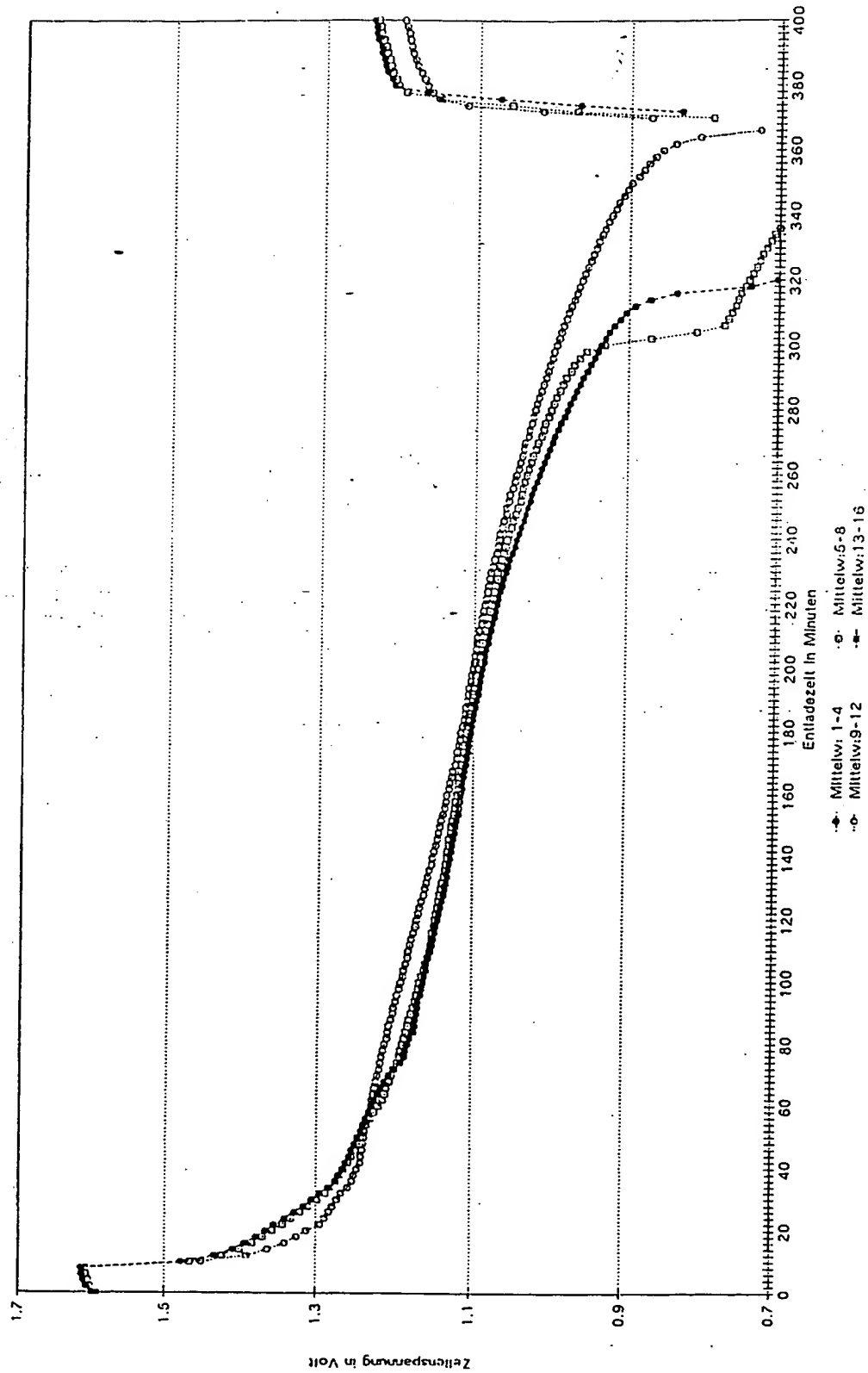




Diagramm 4

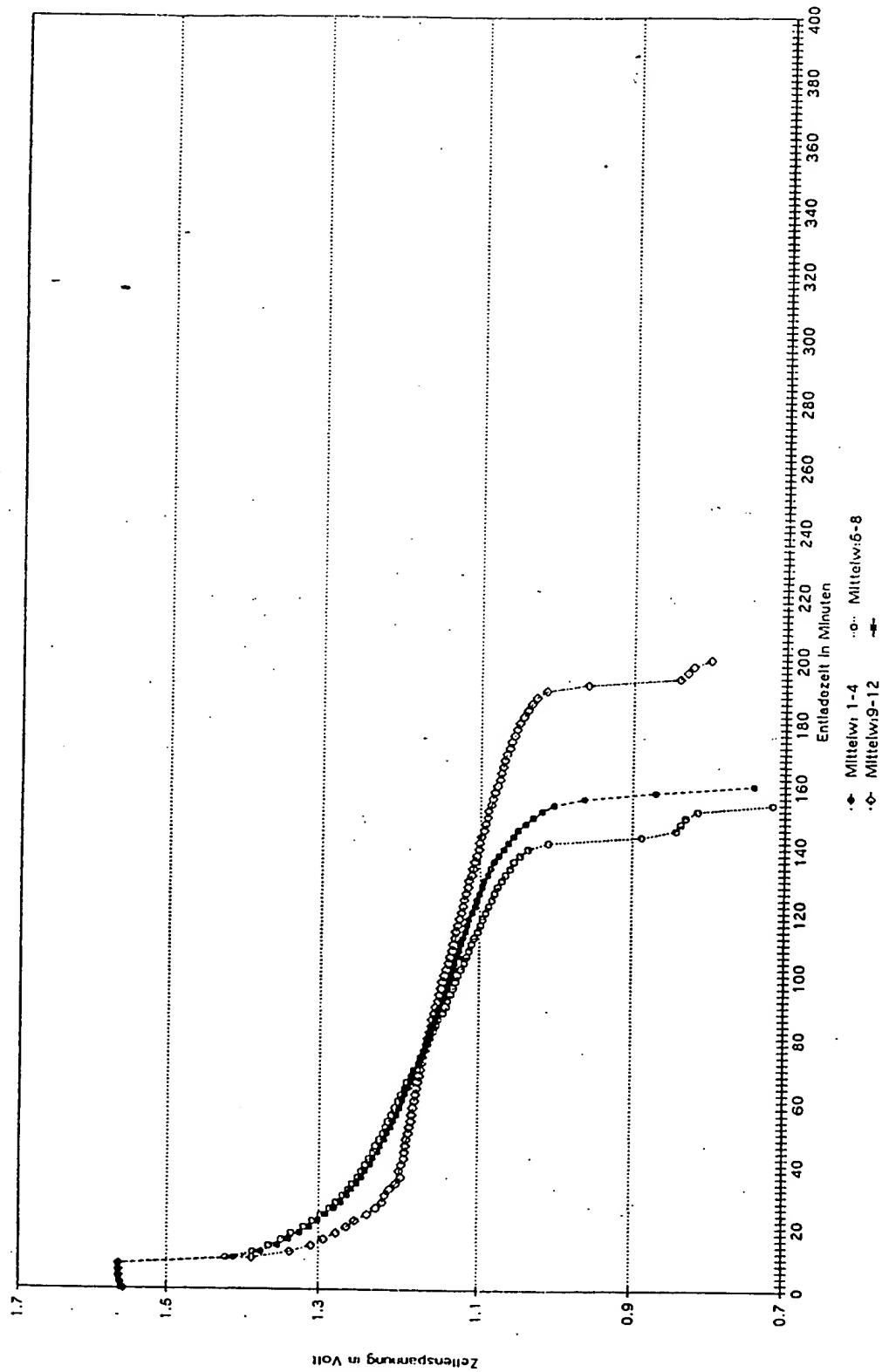


Diagramm 5

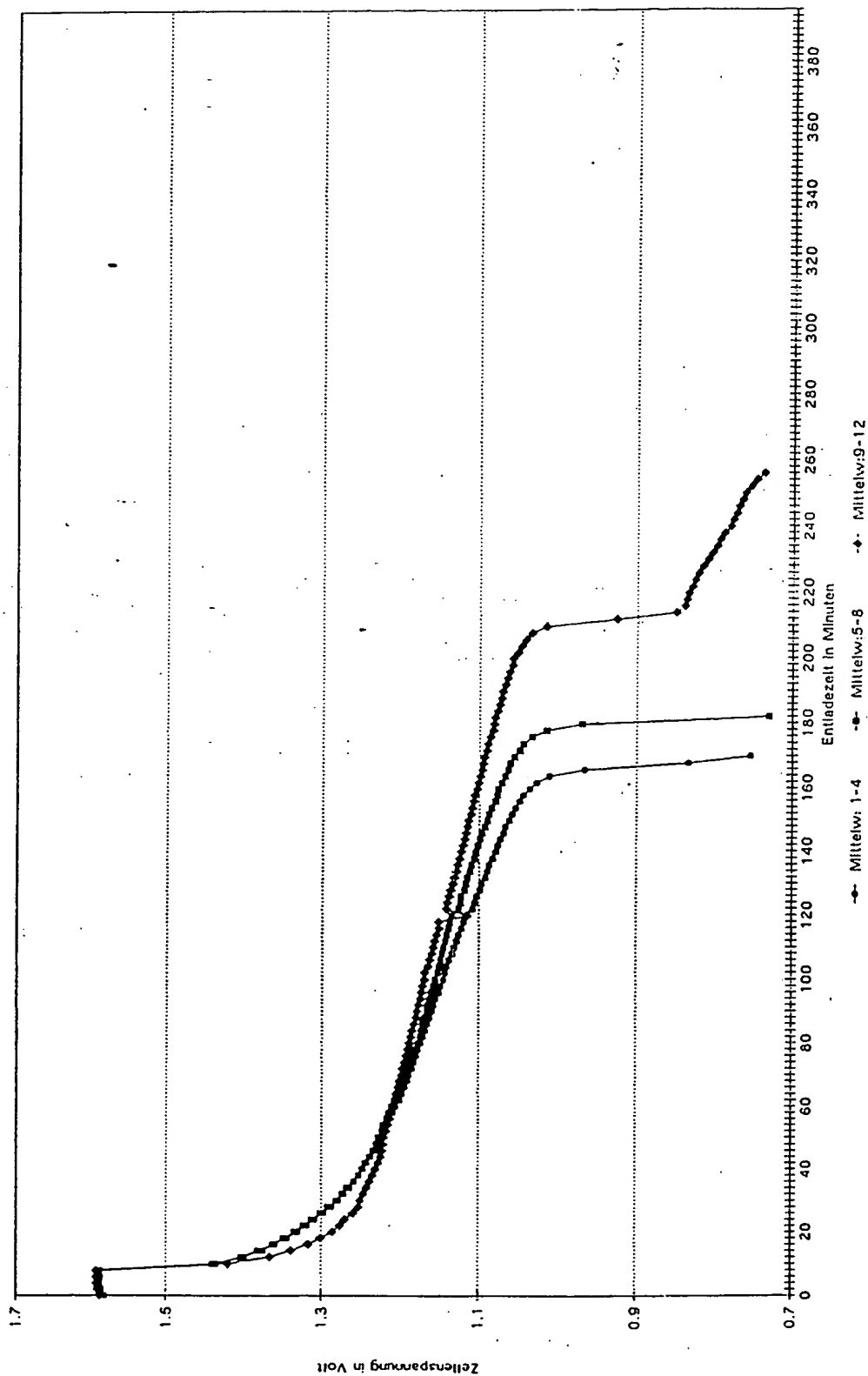


Diagramm 6

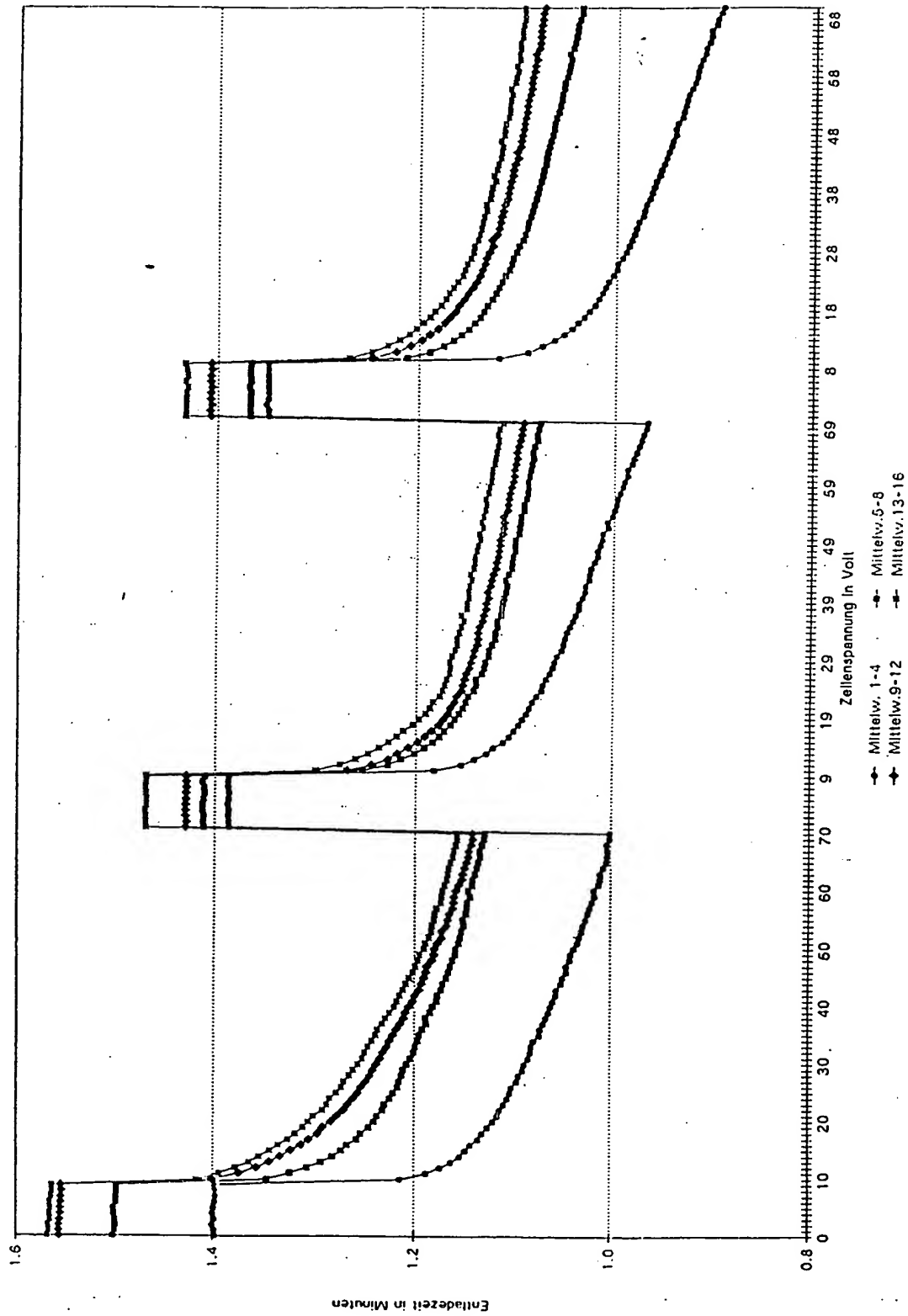


Diagramm 7

